

Tézisszerű doktori (PhD) értekezés  
(egyetemi doktori fokozat átminősítéséhez)



**Diolok átalakulásai elektrofil katalizátorokon,  
szilíciumtartalmú szerves vegyületek katalitikus átalakulásai,  
fullerének kémiai átalakulásai**

témakörökből

**DR. BUCSI IMRE**

**JATE  
Szerves Kémiai Tanszék  
Szeged  
1996**

## 1. BEVEZETÉS, CÉLKITŰZÉSEK

Az alkoholok ill. diolok dehidratálása az egyik legrégebbi, igaz napjainkban a kőolaj-, ill. földgázalapú szerves kémia korában némileg háttérbe szorult módszere az olefinek illetve diének előállításának. Az alkoholos OH-csoport eliminációja erős ásványi savakkal (pl.  $H_2SO_4$ ,  $H_3PO_4$ ) vagy savas kontaktokon ( $Al_2O_3$ , amorf aluminoszilikátok) hajtható végre. A zeolitok, melyek az ötvenes évek végén ill. a hatvanas évek elején váltak a savas katalízist igénylő petrokémiai folyamatok (krakkolás, izomerizáció, reformálás stb.) majdnem kizárólagos katalizátoraivá, alkalmasak az OH-csoport eliminációjára. Az alkoholok zeolitokon lejátszódó átalakulásait igen körültekintően vizsgálták; a zeolitok katalitikus aktivitásának vizsgálata során tesztvegyületekként is használják őket. A diolok zeolitokon történő átalakításáról alig jelent meg egy-két közlemény. Ez motivált bennünket, amikor a diolok zeolitokon lejátszódó átalakulásait választottuk az egyetemi doktori disszertációm alapjául szolgáló kutatásaink témájául. Célul tűztük ki, hogy megfelelően megválasztott modellvegyületekkel szisztematikus vizsgálatokat végzünk, s ezek alapján általánosan érvényes következtetéseket próbálunk levonni arra nézve, miként függ a diolok átalakulása a szerkezetüktől, valamint a zeolitok sajátosságaitól.

A jobb áttekinthetőség érdekében először az 1981-ben megvédett egyetemi doktori értekezésemben leírtakat foglalom össze, kiegészítve az annak tárgyát képező témához szorosan kapcsolódó, azóta végzett munkáink eredményeivel. Továbbiakban a disszertációm témájához szorosan nem kapcsolódó területeken elért eredményeim tárgyalom külön-külön fejezetben. (Szögletes zárójelben a tézisek alapjául szolgáló közleményeket, kerek zárójelekben az előadásokat adom meg.)

## 2. ALKALMAZOTT VIZSGÁLATI MÓDSZEREK

A zeolitokon, Nafion-H-n és heteropolisavakon végrehajtott vizsgálatokat állóágvas reaktorokban, folyamatos átáramoltatásos módszerrel hajtottuk végre. A képződött termékek minőségi és mennyiségi analizisére elsősorban GC, GC-MS módszereket alkalmaztunk, illetve bizonyos esetekben az elválasztott tiszta komponensek IR- és NMR-spektroszkópiai vizsgálatát is elvégeztük.

A szilíciumtartalmú vegyületek hordozós fémkatalizátorokon végrehajtott vizsgálata során impulzus és cirkulációs reaktorrendszereket alkalmaztunk.

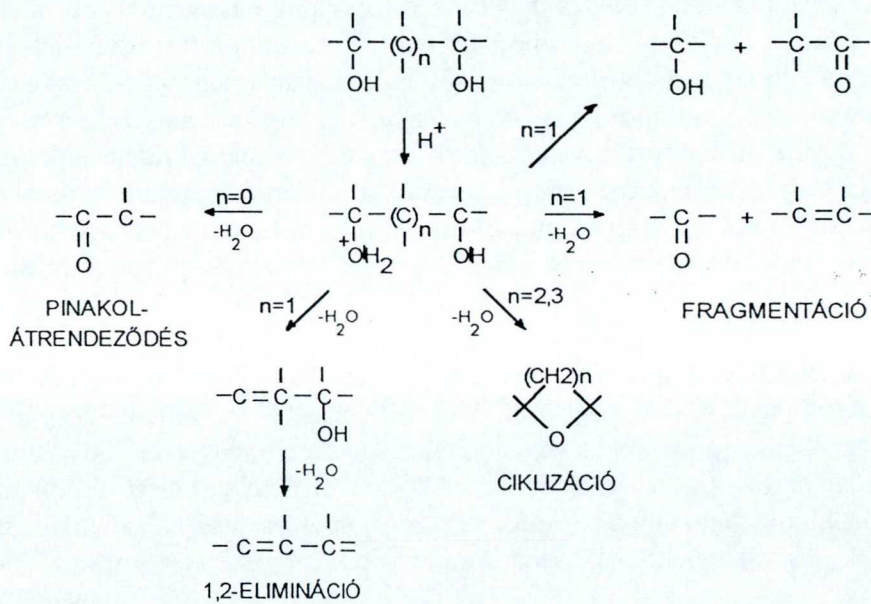
A fullerének szilárdfázisú klórozását egy erre a célra tervezett üvegreaktorban hajtottuk végre, a halogén folyamatos áramoltatása mellett. A többi reakciót a preparatív szerves kémiában használatos módszerekkel és eszközökben végeztük ki.

### 3. AZ EGYETEMI DOKTORI DISSZERTÁCIÓM, ILLETVE A TÉMAKÖRÉHEZ SZOROSAN KAPCSOLÓDÓ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

#### 3.1. Diolok átalakulásai zeolitokon [1-3] (1-5)

A diolokon savas katalizátorok hatására, a szerkezetüktől függő arányban, négyféle elsődleges átalakulás játszódhat le (1. ábra) :

1. Pinakolátrendeződés során azonos szénatomszámú oxovegyületekké,
2. 1,2-eliminációval telítetlen alkoholokká és diénekké,
3. gyűrűzáródás során oxa-cikloalkánokká alakulhatnak;
4. valamint különböző fragmentációs átalakulásokat szenvedhetnek.

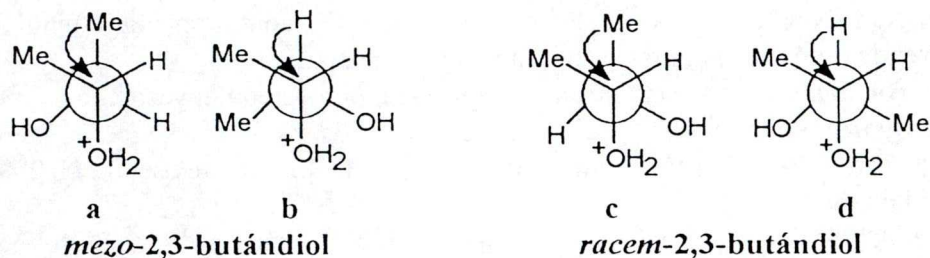


1. ábra

##### 3.1.1. 1,2-diolok átalakulása

Az 1,2-diolok zeolitokon elsősorban az ún. pinakolátrendeződésen keresztül, a kiindulási vegyülettel azonos szénatomszámú oxovegyületté alakulnak. Ez a megállapítás általánosítható az általunk vizsgált összes elektrofil katalizátorra (zeolitok, Nafion-H, heteropolisavak). A folyamat primer-szekunder ill. diszekunder diolok esetében a bimolekulás eliminációra jellemző átmeneti állapoton keresztül játszódik le. A 2,3-butándiol esetében a *racem*- és *mezo*-izomerek vizsgálatával megállapítható volt, hogy a reakciócentrumhoz kapcsolódó csoportoknak a térbeli elhelyezkedése lényeges befolyást gyakorol mind a termékösszetételre, mind pedig az átalakulás sebességére. Mindkét esetben a 2-butanont eredményező hidridanion vándorlás a kedvezményezett a Me-vándorlással szemben. A tapasztalatok szerint a *racem*-izomer átalakulása mindig gyorsabb, illetve mindig kisebb mennyiségben képződik belőle a Me-csoport vándorlásával létrejövő 2-metil-propanal. Ezeknek a megfigyeléseknek a magyarázata az, hogy e vegyület esetében lehetőség van arra, hogy a dehidratálódás és átrendeződés egy Me-Me

*gauche* kölcsönhatást nem tartalmazó átmeneti állapoton keresztül valósuljon meg (2. ábra d).



2. ábra

A szekunder-tercier (2-metil-2,3-butándiol) és a ditercier (2,3-dimetil-2,3-butándiol) 1,2-diolok szabad karbéniumionon keresztül, monomolekulás mechanizmussal alakulnak át.

A fő átalakulást jelentő pinakolátrendeződést, a diol típusától és az átalakítás hőmérsékletétől függően, 0-20 % 1,2-elimináció is kíséri, melynek eredményeként a megfelelő telítetlen alkoholok és diének képződnek. Az alkalmazott körülmények között az 1,2-diolok kevesebb mint 5 %-os fragmentációt szenvednek. Érdekes megemlíteni, hogy az első lépésben képződő oxovegyületek és az át nem alakult diolok szubsztituált dioxolánszermazékokká kondenzálódhatnak. A zeolitok esetében a viszonylag magas hőmérséklet nem kedvez ennek az átalakulásnak. Ennek ellenére néhány esetben sikerült megfigyelni ezeket a másodlagos termékeket.

### 3.1.2. 1,3-diolok átalakítása

Az 1,3-diolok savas katalizátorokon lejátszódó fő átalakulása az 1,2-elimináció, ami az első lépésben telítetlen alkoholok kialakulásához vezet, melyek további dehidratálódással diénekké alakulhatnak. A vizsgált X és Y zeolitok kiváló katalizátorai az 1,2-eliminációs átalakulásoknak. A megfigyelhető konverzió és a termékösszetétel a diol szerkezete és a zeolit típusa mellett, elsősorban a hőmérséklet függvénye. Minél alacsonyabb rendű szénatomhoz kapcsolódik a lehasadó hidroxilcsoport, annál magasabb hőmérséklet szükséges a 100 %-os konverzió eléréséhez, ill. minél alacsonyabb a hőmérséklet, annál nagyobb az elsődlegesen képződő telítetlen alkoholok aránya. 250 °C-on a primer-szekunder 1,3-butándiol konverziója kb 30 %-kal alacsonyabb a diszekunder 2,4-pentándiolénál. Az említett hőmérsékleten az 1,3-butándiolból főként telítetlen alkoholok, míg a 2,4-pentándiolból pentadiének képződnek. Érdekes külön kiemelni, hogy NaX zeoliton 275 °C-on közel 100 %-os konverzió mellett a pentadiének képződésének a szelektivitása 95 %.

Az 1,2-dioloknál megfigyelhető fő átalakulási irány, a pinakolátrendeződés csak megfelelő szerkezetű 1,3-dioloknál kerül előtérbe. Azon diolok esetén, melyekben a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok közti szénatomon nincs alkilszubsztituens, a pinakolátrendeződés csak néhány százalékos. Ezzel szemben azok a diolok, amelyek az említett pozícióban alkilszubsztituenst tartalmaznak, mint például a 3-metil-2,4-pentándiol, a pinakolátrendeződés az 1,2-eliminációval összemérhető arányban játszódik le. Az átrendeződés, amint azt deutériummal jelzett diolokkal végzett GC-MS vizsgálatok bizonyították, nem egy egyszeri 1,3-hidridion-vándorlason, hanem két egymást követő 1,2-hidridion-vándorlason keresztül játszódik le. Ez magyarázza a 3-metil-2,4-pentándiol esetén megfigyelt nagyobb arányú pinakolátrendeződést, ugyanis az

első hidroxilcsoport lehasadásával képződő szekunder karbokation az első 1,2-hidridion-vándorlás során a stabilabb terciér karbokationná alakulhat, ami termodinamikailag kedvezményezett. A pinakolátrendeződés aránya a zeolitok savasságának növekedésével a NaX-NaHX és NaY-NaHY párokon belül nő. Az Y típusú zeolitokon függetlenül a savasságtól az átrendeződés aránya magasabb, mint az X-típusúakon.

A gyűrűzáródás ebben az esetben oxetánszármazékokat eredményezne. Az igen instabil négytagú gyűrű képződése, figyelembe véve a magas hőmérsékletet is, nem kedvezményezett. Az 1,3-diolokból nem vagy csak igen kis mennyiségű (1-2%) oxetánszármazék képződik.

A negyedik átalakulási irány, a fragmentáció, ami az 1,2-dioloknál elhanyagolható, azon 1,3-dioloknál, melyekben a hidroxilcsoportokat hordozó szénatomok közti szénatomon alkilszubsztituens, vagy szubsztituensek találhatók, fő átalakulási iránnyá válhat. Ez figyelhető meg például a 2,2-diszubsztituált 1,3-propándiolok esetében. Deuterált diolokkal végrehajtott GC-MS vizsgálatok azt bizonyították, hogy a fragmentáció kétféle módon is lejátszódhat. Bekövetkezhet egyrészt magán a protonált kiindulási diolon, ami egy alkoholt és egy oxovegyületet eredményez, másrészt az 1,2-elimináció során elsődlegesen képződő karbokationon lejátszódó  $\beta$ -hasadáson keresztül, ami egy olefin és egy oxovegyület képződéséhez vezet.

### 3.1.3. 1,4-, 1,5-diolok átalakulásai

Az 1,4- és 1,5-diolok zeolitokon elsősorban a megfelelő gyűrűtagszámú oxacikloalkánokká alakulnak. A tetrahidrofurán- ill. tetrahidropirán-származékok képződésének szelektivitása minden esetben eléri vagy meghaladja a 90 %-ot. A gyűrűzáródás a diszekunder diolok esetében sztereoszelektív, ami összhangban van az átalakulás bimolekulás voltával. Az egyik hidroxilcsoport protonálódása után a másik hidroxilcsoport intramolekuláris nukleofil támadása sztereoszelektív reakciót eredményez.

### 3.1.4. A zeolitok katalitikus sajátosságai

A megvizsgált X és Y zeolitok az előzetes várakozásoknak megfelelően kiváló katalizátoroknak bizonyultak a diolok dehidratációs átalakulásai során. A katalitikus aktivitás jó korrelációt mutat a zeolitok piridinadszorpcióval mérhető Brønsted savasságával, ami a  $\text{NaX} < \text{NaY} < \text{NaHX} < \text{NaHY}$  sorrendben változik. A Brønsted savasság mellett bizonyos reakciótipusok esetén - pinakolátrendeződés, fragmentáció - a zeolitok üreghálójában kialakuló elektrosztatikus terek is szerepet játszanak. Ez magyarázza azt a megfigyelést, hogy az Y-típusú zeolitokon, a savasságtól függetlenül, az erősebb elektrosztatikus terek hatására, minden esetben nagyobb arányú a pinakolátrendeződés és fragmentáció, mint az X-típusúakon. Ezt támasztják alá az NaCaY zeolitokon végzett mérések is. Az  $\text{Na}^+$ - $\text{Ca}^{2+}$  ioncsere növekedésével, ami együtt jár az elektrosztatikus terek erősségének növekedésével, növekszik az átrendeződés és a fragmentáció 1,2-eliminációval szembeni aránya.

A megvizsgált zeolitok katalitikus aktivitása a tömegükkel megegyező mennyiségű diol átalakítása közben csökken, és egy állandó aktivitású állapot áll be. Ezt a "közepes" aktivitást a zeolitok további, körülbelül hússzoros mennyiségű diol átalakítása során megtartják. Méréseinknek nagy részét ezen a közepes aktivitású szakaszon végeztük. A kezdeti "nagy" aktivitás csökkenése, ami az elektrofil katalizátorokkal kapcsolatban majdnem minden esetben megfigyelhető, valószínűleg a "szuperaktív" helyek kimerülésével, blokkolódásával magyarázható.

### 3.2. Diolok átalakulásai Nafion-H szupersavas műgyantán [4, 5]

A Nafion-H név szulfonsavcsoportokat tartalmazó perfluorozott műgyantákat jelöl. Ezek az anyagok, tekintettel a koncentrált kénsav saverősségével közel azonos saverősségükre ( $H_0 = -12$ ), kiváló elektrofil katalizátorok. Nagy előnyük más katalizátorokkal, például a zeolitokkal szemben, hogy savcentrumaik erőssége viszonylag homogén, ami különösen kedvező lehet a szelektivitás szempontjából.

A Nafion-H az előzetes várakozásoknak megfelelően kiváló katalizátornak bizonyult a diolok dehidratálási átalakulásaiban. Az erősebb savasság következtében körülbelül száz fokkal alacsonyabb hőmérsékleten érhető el hasonló konverzió, mint zeolitokon. 175 °C-on a konverzió majdnem minden diol esetében közel 100%-os. Az erősebb savasság az aktivitás mellett a szelektivitásra is lényeges befolyást gyakorol. Az 1,2-diolok esetén azáltal, hogy növeli a pinakolátrendeződés arányát, a szelektivitás növekedését eredményezi. Ugyanez a hatás az 1,3-diolok esetén, ahol a diénképződés a fő és egyben kívánatos átalakulási irány, kedvezőtlen a szelektivitás szempontjából. A Nafion-H-n végzett vizsgálatokkal, a 2,3-butándiol izomerekkel kapcsolatos előző fejezetben tett megállapításaink további megerősítést nyertek.

Az alacsonyabb hőmérséklet, elsősorban a folyadékfázisban végrehajtott átalakulások esetén, lehetőséget ad az elsődlegesen képződő oxovegyületek és az átalakulatlan diolok között lejátszódó, gyűrűs acetálok és ketálok képződését eredményező reakció előterbe kerülésének. Az 1,2-diolok esetén a megfelelő dioxolánok képződésének aránya elérheti a 80 %-ot is.

A diolok átalakítása során a Nafion-H, ha lassan is, de folyamatosan dezaktiválódik. 25 g 2,3-butándiolnak 1,5 g katalizátoron történő átalakítása közben, a kezdeti 100 %-os konverzió 84 %-ra csökken. A konverzió csökkenésével párhuzamosan a termékösszetétel is folyamatosan változik, ami elsősorban a másodlagos dioxolán-származék-képződés növekedésében jelentkezik. A használt katalizátor acetonos mosással regenerálható, az eredeti aktivitás azonban már nem érhető el újra.

### 3.3. Diolok átalakulásai heteropolisavakon [6,7](6)

Vizsgáltuk 1,2-, 1,3-, 1,4-, 1,5- és 1,6-diolok átalakulásait homogén illetve heterogén fázisban  $H_4[SiMo_{12}O_{40}]$  ( $SiMo_{12}$ ),  $H_3[PMo_{12}O_{40}]$  ( $PMo_{12}$ ),  $H_4[SiW_{12}O_{40}]$  ( $SiW_{12}$ ) és  $H_3[PW_{12}O_{40}]$  ( $PW_{12}$ ) heteropolisavakon.

Az előzetes vizsgálatok során az 1,3-diolok a lehetséges átalakulások (1. ábra) termékeinek bonyolult elegyét szolgáltatták. A szelektivitás mindenféle hiánya miatt az 1,3-diolok további vizsgálatáról lemondtunk.

Az 1,2-diolok, hasonlóan az előzőleg tárgyalt elektrofil katalizátorokon tapasztaltakhoz, elsősorban pinakolátrendeződést szenvednek. Az átrendeződés szelektivitása a heteropolisav savasságának növekedésével nő. Az alkalmazott heteropolisavak savassága a  $PW_{12} > SiW_{12} > PMo_{12} > SiMo_{12}$  sorrendben változik. Az előző sorrendnek megfelelően a legjobb szelektivitás a  $PW_{12}$ -on figyelhető meg. A savasság növekedése az átrendeződés mechanizmusának megváltozását is maga után vonja. A 2,3-butándiol esetében a  $PW_{12}$  hatására a pinakolátrendeződésen keresztül képződő termékek közül a Me-vándorlás eredményeként létrejövő 2-metil-propanal 40%-ban van jelen szemben a Nafion-H esetében megfigyelhető 11%-kal. Ez arra utal, hogy a katalizátor savasságának növekedésével az átalakulásban a szabad karbokation részvételével is számolni kell, melynek kialakulásával lehetőség van a már előzőleg említett kedvezőtlen sztérikus kölcsönhatások (2. ábra) jelentős csökkenésére. A szabad karbokationok

szerepe még jelentősebb a hidrobenzoin átalakulása során, ahol a benzilkation kialakulása különösen kedvező [7].

Az 1,4-, 1,5- és 1,6-diolok a heteropolisavakon is igen nagy szelektivitással oxacikloalkánokká alakulnak. A gyűrűzáródás még a ditercier 2,5-dimetil-2,5-hexándiol esetében is közel 100%-os szelektivitással következik be, szemben más savas katalizátorokkal, ahol jelentős az 1,2-eliminációval képződő diének aránya is.

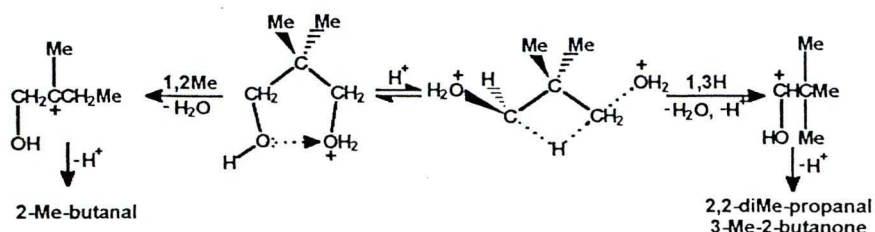
A 2,3-butándiol átalakítása során a szilika hordozóra felvitt  $PW_{12}$  300 °C-os hőkezelés után a homogén körülmények közt megfigyelhető katalitikus aktivitással rendelkezik, a szelektivitása azonban csökken. A hőkezelés utáni vizes mosás kissé csökkenti az aktivitást, de visszaállítja a homogén körülmények közt megfigyelhető szelektivitást. Ezek a megfigyelések azzal magyarázhatók, hogy a víz eltávolítja a hordozóhoz nem kötött eredeti heteropolisavat, meghagyva a hőkezelés során kialakuló hordozóhoz kötött amorf heteropolisavat, ezáltal "uniformizálódnak" az aktív centrumok. A hordozott  $SiMo_{12}$  katalizátor aktivitása 170 °C-os kezelés után lényegesen lecsökken, 300 °C-os kezelés után pedig gyakorlatilag megszűnik. A diolok átalakítása közben  $SiMo_{12}$  esetén megfigyelhető az ún. heteropolikék kialakulása, ami a heteropolisav redukciójának eredménye. Ez a folyamat az 1,2-diolok esetén a leggyorsabb, ahol könnyen oxidálható vegyületek pl. aldehidek képződésével is számolni kell. A heteropolikék, az irodalmi adatokkal összhangban, alig mutat katalitikus aktivitást.

#### 3.4. 1,3 hidridionvándorlás az 1,3-diolok átalakulása során [7, 8]

Az igen ritkán előforduló 1,3-as vándorlások vizsgálata igen nagy kihívást jelent a kémikusok számára. A 2,4-pentándiol zeolitokon végrehajtott átalakulásaival kapcsolatban már említésre került, hogy a kiindulási diollal azonos szénatomszámú oxovegyület két egymást követő 1,2-hidridion-vándorláson keresztül képződik. Megfelelő szerkezeti sajátosságokkal rendelkező diolok esetén azonban előtérbe kerülhet az 1,3-hidridionvándorlás is. Ezek a diolok a 2,2-diszubsztituált-1,3-propándiolok közül kerülnek ki.

Az 1,1-biszhidroximetil-cikloalkánok, melyek 2,2-diszubsztituált-1,3-propándioloknak tekinthetők, homogén körülmények között kénsavval végrehajtott dehidratálása szolgáltatta az első példát a diolok körében általunk megfigyelt 1,3-hidridion-vándorlásra [8]. A legfeszültebb háromtagú gyűrű esetén az 1,3-hidridion-vándorlás még nem figyelhető meg. A gyűrűtagszámnak a ciklobutántól a ciklohexánig történő növelése során az 1,3-vándorlással képződő metil-cikloalkanonok mennyisége egyre növekszik. A savkoncentráció növelésével szintén sikerült az 1,3-vándorlás arányát növelni. Ennek a magyarázata, hogy a növekvő savkoncentrációk hatására a kinetikai kontrol veszi át a szerepet a termodinamikai kontroltól, ami kedvező az 1,3-vándorlás számára. Az 1,3-vándorlás tényét deutériummal jelzett diolok felhasználásával sikerült alátámasztani.

A 2,2-dimetil-1,3-propándiol heteropolisavakon végrehajtott vizsgálata során tett megfigyeléseink alapján, különböző töménységű kénsavval sikerült ezen vegyület esetén is az 1,3-hidridion-vándorlás tényét igazolni [7]. Alacsonyabb savkoncentrációk esetén a protonált és a nemprotonált hidroxilcsoport között fellépő elektrosztatikus kölcsönhatás az 1,2-vándorlásnak kedvező konformációt hoz létre; a nagyobb savkoncentrációknál kialakuló diprotonált forma legstabilabb konformációja inkább az 1,3-vándorlásnak kedvez. (3. ábra)



3. ábra

## 4. A DOKTORI DISSZERTÁCIÓ TÉMAKÖRÉHEZ SZOROSAN NEM KAPCSOLÓDÓ EREDMÉNYEK ÖSSZEFOGLALÁSA

### 4.1. További példák az elektrofil katalízis témaköréből

#### 4.1.1 Oxiránok átalakulásai elektrofil katalizátorokon[7, 9, 10]

Az oxiránok elektrofil katalizátorok hatására gyűrűfelfnyílással járó izomerizáció eredményeként izomer oxovegyületekké alakulnak. Munkánk során, főként heterogén körülmények között, a gyűrűfelfnyílást irányító elektronikus és szterikus faktorokat kívántuk tisztázni. Modellvegyületül a 2-fenil-3-metil-oxiránt választottuk, melynek *cisz-transz* izomerpárja sztereokémiai, míg fenil- ill. metilszubsztituensei az elektronikus faktorok szerepével kapcsolatos megfigyeléseket tesznek lehetővé. A mechanizmus pontosabb megértéséhez deuterált származékot (3-fenil-2-metil-[2-<sup>2</sup>H<sub>1</sub>]-oxetán) is vizsgáltunk [ 9].

Megállapítottuk, hogy a gyűrűfelfnyílás szelektíven a stabilabb benzilcation átmeneti terméken keresztül játszódik le. A gyűrűfelfnyílást követő történések során jelentős eltérések mutatkoznak a homogén és a heterogén fázisú átalakulások között. Homogén fázisban, BF<sub>3</sub> hatására lejátszódó izomerizációnál a gyűrűfelfnyílást csak hidridanion-vándorlás kíséri, ami 1-fenil-2-propanon képződésével jár. A sztereoizomerek átalakulásában lényeges különbség nem mutatkozik, ami arra utal, hogy a szén-szén kötés körüli rotáció gyors a hidridanion-vándorláshoz képest, és így mindkét izomernél lehetőség van a keton képződéséhez szükséges kedvező konformáció kialakulására. Ezzel szemben, heterogén körülmények között, oxidkatalizátorokon (ZnO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, WO<sub>3</sub>) a folyamat nem szelektív, és a már említett keton és a vele izomer 2-fenilpropanal képződésével jár. A *transz*-izomer esetén a két oxovegyület aránya közel azonos, míg a *cisz*-izomernél mindig a keton a főtermék. Ez a megfigyelés összhangban van azzal a feltételezéssel, hogy a gyűrűfelfnyílás egy felületi sav-bázis aktívcentrum páron játszódik le, egy kétszeresen kötött felületi átmeneti termék részvételével. A heterogén körülmények közt megfigyelhető eltérő termékszelektivitás a korlátozott rotáció, valamint a szubsztituensek és a felület közötti szterikus kölcsönhatások eredménye. A vizsgált oxidok aktivitása ZnO < Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> < WO<sub>3</sub> sorrendben változik, ami megegyezik a savasságuk változásával. Az aktivitás mellett a sav-bázis sajátságok a termékösszetételre is befolyással vannak. A legsavasabb WO<sub>3</sub> esetében a bázikus centrumok erőssége illetve sűrűsége nem kedvez az előzőleg említett kétszeresen adszorbeált forma kialakulásához, melynek eredményeként elsősorban keton képződik.

Az előző megfigyelés általánosítható, ami lehetőséget adott egy az oxidkatalizátorok sav-bázis sajátságainak jellemzésére szolgáló módszer kidolgozására [10]. A metil-oxirán gyűrűfelfnyílása során képződő propanal és acetone arányából



következtetéseket lehet levonni a fémoxid elektrofil jellegére. A formális töltés/ionrádiusz hányados növekedésével arányosan növekszik a propanol/acetone arány.

A 2-fenil-3-metil-oxirán esetében a heteropolisavak (pl.  $H_3[PW_{12}O_{40}]$ ) homogén körülmények között a  $BF_3$ -hoz hasonló eredményeket szolgáltatnak [7].

#### 4.1.2. 2-Metil-propén oligomerizációja Nafion-H hatására[11]

A 2-metil-propén (izobutilén) oligomereket illetve a hidrogénezésükkel nyerhető alkánkeverékeket, az igen magas oktánszámuk következtében, oktánszámnövelő adalékként alkalmazzák. Az oligomerizáció ipari méretű megvalósítására számos katalizátort és módszert dolgoztak ki. Munkánk során a hordozókra (alumínium-oxid, szilícium-karbid) felvitt Nafion-H-nak az alkalmazhatóságát kívántuk tisztázni. Méréseinket 85-175 °C hőmérséklettartományban, 1-3 g/g x h térbességén végeztük. A Nafion-H illetve a  $SiO_2$ -on valamint szilícium-karbidon hordozott Nafion-H kitűnő katalizátornak bizonyult a 2-metil-propén oligomerizációjára. A hőmérséklet emelése csökkenti a képződő oligomerek átlagos molekulaszámát. 85 °C-on a trimerek ( $C_{12}/C_8 = 50-62\%/25-38\%$ ), 170 °C-on a dimerek ( $C_{12}/C_8 = 15-20\%/70-80\%$ ) aránya magasabb. A magasabb hőmérséklet természetesen kedvez a fragmentációnak (nő a  $C_5$ - $C_7$  termékek aránya) valamint az izomerizációnak. Oktánszámnövelő adaléknak legalkalmasabb a 170 °C-on képződő, elsősorban dimereket tartalmazó termékegy.

A 2-metil-propén konverziója, igen meglepő módon, csökken a hőmérséklet emelkedésével. Ennek valószínűleg az a magyarázata, hogy 85 °C-on a termékek legnagyobb része folyékony halmazállapotú, melynek következtében az oligomerizáció oldatfázisban játszódik le. A folyadékfázis növeli a konverziót, és előnyös a nagyobb molekulaszámú termékek képződése szempontjából is.

A katalizátorok aktivitása 130 °C-on 20 órai folyamatos használat során alig, 170 °C-on viszont lényegesen csökken. A dezaktiválódást a katalizátor felületére adszorbeálódó nagymolekulaszámú termékek okozzák. Ezek pl. acetonos mosással részben eltávolíthatók, az eredeti aktivitás azonban ilyen módon nem állítható vissza.

A hordozott Nafion-H katalitikus sajátságai teljes mértékben megegyeznek a nemhordozott Nafion-H-éval. Alkalmazásuk előnye abban van, hogy kevesebb Nafion-H-t kell alkalmazni ugyanolyan mennyiségű oligomer előállítására. Ez ipari méretekben, figyelembe véve a Nafion-H viszonylag magas árát, lényeges költségcsökkentő tényező lehet.

A Nafion-H jellemzésére vizsgáltuk a 2,2,4-trimetil-2-pentén dimerizációját valamint izomerizációját. A két átalakulás aránya lényeges függést mutat a katalizátor víztartalmától. A hidratált gyanta csak az izomerizációt, a dehidratált viszont mindkét folyamatot katalizálja. Ez arra enged következtetni, hogy a hidratált gyanta Hammett aciditása kb. a 65-70%-os, míg a dehidratálté a 100 %-os kénsavénak felel meg. A Nafion-H esetében tehát a víztartalom növekedése, hasonlóan az ásványi savak hígításához, a savasság csökkenését eredményezi.

A Nafion-H előkezelése, hevítése 170 °C-on  $N_2$  áramban, ill. annak hiánya nem befolyásolja az 2-metil-propén oligomerizációja során mutatott katalitikus sajátságait. Ez érthető, ugyanis a reakció hőmérsékletén az átvezetett 2-metil-propén képes dehidratálni a Nafion-H-t.

#### 4.1.3. Metán ionos klórozása [12, 13] (7, 8)

A metánnak folyékony üzemanyaggá történő átalakítására eddig kidolgozott technológiák nagyrészt a Fischer-Tropsch szintézisen alapulnak. A metánból előállított szintézisgázt vagy közvetlenül vagy metanolon keresztül - a Mobil ZSM5 zeolitot használó úgynevezett MTG technológiája - alakítják motorhajtóanyaggá. Ezeknek a technológiáknak, az oxidatív kapcsolás mellett, alternatívája lehetne a metán halogénezésével nyert származékokon, elsősorban a metil-kloridon alapuló módszer. A folyamat egyik kritikus lépése a metán szelektív monoklórozása. A szelektív monoklórozás gyökös folyamatban nehezen valósítható meg. Ezzel szemben az ionos klórozás igen jó szelektivitással monoklórozást eredményez.

Vizsgálatainkkal először a zeolitoknak (NaX, HX, NaY, HY, H-ZSM-5 és H-mordenit), az amorf aluminoszilikátnak valamint szilikaltnak a metán ionos klórozásában katalizátorként történő alkalmazhatóságát kívántuk tisztázni [13]. A 200-425 °C hőmérséklettartományban, metán/klór = 4/1 elegyével, 600 ml/g x h térebbeségen végrehajtott méréseink azt bizonyítják, hogy a zeolitok 300-350 °C felett kiváló katalizátorai a szelektív monoklórozásnak. A zeolitok aktivitása (a legalacsonyabb hőmérséklet, amin a reakció már az ionos reakcióra jellemző termékösszetételt adja) és monoklórozó szelektivitása a Brønsted savasságukkal arányos. A savasabb H-formák minden esetben alacsonyabb hőmérsékleten és jobb szelektivitással dolgoznak. A legalacsonyabb hőmérsékleten (350 °C) legjobb szelektivitást (99,2%) a H-mordenit szolgálta. Az amorf aluminoszilikát a zeolitokhoz hasonló monoszelektivitást mutat. A Brønsted savasság nélküli szilikalit a hasonló hőmérsékleten végrehajtott termikus átalakulásokra jellemző termékösszetételt ad.

A kiváló szelektivitásuk ellenére, korlátozott élettartamuk következtében, a zeolitok nem valószínű, hogy ipari méretekben használható katalizátoraivá válhatnak az ionos klórozásnak. Az általunk megvizsgált katalizátorok általában két órás használat során teljesen elvesztik a szelektivitásukat. Ez nyilvánvalóan annak a következménye, hogy a viszonylag magas hőmérsékleten a reakcióban képződő hidrogén-klorid kioldja a zeolitokból az alumíniumot, ami a kristályszerkezetük és ezzel párhuzamosan a Brønsted savasságuk teljes megszűnését eredményezi.

További vizsgálataink során a zeolitoknál hosszabb élettartamú ionos klórozásra alkalmas katalizátorokat próbáltunk keresni. Választásunk a szupersavas tulajdonságokkal rendelkező szulfátionokat tartalmazó cirkónium-oxidra esett [13]. Az  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -on az erősebb savcentrumok következtében, a zeolitokhoz képest jóval alacsonyabb hőmérsékleten (200 °C), 90 %-nál jobb monoszelektivitás érhető el. A hőmérséklet emelése növekvő konverzió mellett a szelektivitás csökkenésével jár, ami még így is 80 % felett marad. A szulfátion koncentrációjának 4 %-ról 9 %- ill. 15 %-ra történő növelése azonos termékösszetétel mellett a konverzió kis mértékű növekedését eredményezi. Méréseket végeztünk Pt/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  és Fe/Mn/ $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  katalizátorokkal is. Meglepő módon ezek kevésbé aktívak, mint az eredeti  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  katalizátorok, a szelektivitásuk viszont jobb (pl. az 1,5 % Fe/0,5 % Mn/4 %  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$  katalizátoron 215 °C-on 99 %  $\text{CH}_3\text{Cl}$  képződik, igaz a konverzió csak 7 %). A megvizsgált katalizátorok aktivitása, kivéve a 15 %  $\text{SO}_4^{2-}/\text{ZrO}_2$ -ot, hét órás használat alatt számottevően nem változott.

#### 4.1.4. Aromás vegyületek nitrálása kálium-nitráttal és salétromsavval BF<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>O jelenlétében [14](9)

Nitrátsók Lewis- illetve Brønsted-savak jelenlétében nitrálóreagensként alkalmazhatók. Az elérhető kitermelés elektrongazdag aromás vegyületeknél kielégítő, dezaktivált rendszerek esetében azonban meglehetősen alacsony. Munkánk során a szupersavnak tekinthető bórt trifluorid-monohidrát katalizátorként történő alkalmazhatóságát vizsgáltuk kálium-nitráttal és salétromsavval történő nitrálás során. Az így kialakított két reagens kiváló nitráló tulajdonságokkal rendelkezik. Velük benzol, toluol, klór-benzol, bróm-benzol, fluor-benzol, 1,4-difluor-benzol de még az igen dezaktivált 1,2,5-trifluor-benzol esetében is 90 % körüli kitermelést lehet elérni. A salétromsavval végrehajtott reakciók kitermelése általában 5-10 %-kal magasabb a kálium-nitráttal végrehajtottakénál. Ezen megfigyelés valószínűleg a salétromsav estében fellépő jobb oldhatósági viszonyokkal magyarázható.

## 4.2. SZILICIUMTARTALMÚ SZERVES VEGYÜLETEK KATALITIKUS ÁTALAKULÁSAI

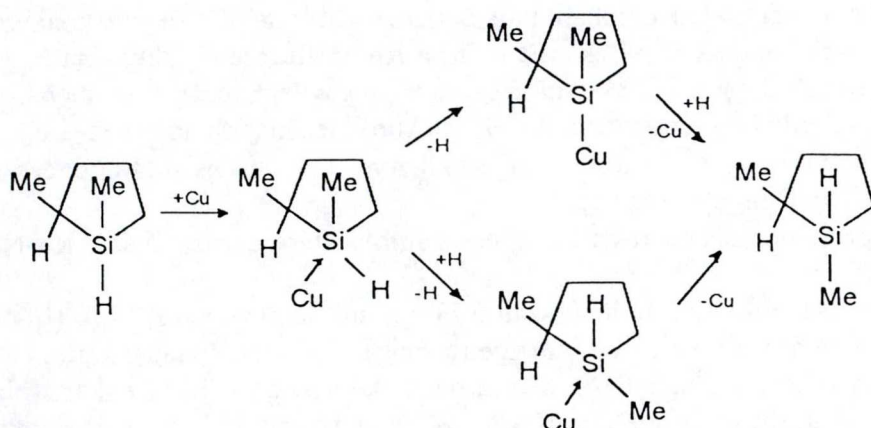
### 4.2.1. Szila-cikloalkánok átalakulásai Cu-katalizátorokon [15](11)

A szilícium mint heteroatom, figyelembe véve viszonylag nagy hasonlóságát a szénhez, különleges helyet foglal el a szerves vegyületek körében. A szilíciumtartalmú szerves vegyületek fémeken lejátszódó katalitikus átalakulásainak vizsgálata értékes információkkal szolgálhat a Si-C és Si-H kötések sajátosságairól, a kialakuló fém-szilícium kötésekről, valamint a katalizátor felületének, aktív centrumainak a milyenségéről.

Vizsgálatainkat a különböző gyűrűtagszámú szila-cikloalkánok SiO<sub>2</sub> (Cab-O-Sil) hordozós rézkatalizátorokon lejátszódó átalakulásaival kezdtük. A várakozásoknak megfelelően, a négytagútól a hattagú ciklus felé haladva a szila-cikloalkánok reaktivitása csökken. Az 1-metil-szila-ciklobután már igen enyhe körülmények között alkénekre, alkánokra és szila-alkánokra bomlik. A szila-ciklopentánokon háromféle átalakulás figyelhető meg:

1. Hidrogenolízis alkánokká, alkénekké és szila-alkánokká,
2. Konfigurációs (cisz-transz) izomerizáció,
3. Hidrogén-deutérium csere (deutérium jelenlétében).

A három átalakulás aránya a hőmérséklet és az idő függvénye. A magasabb hőmérséklet (250 °C) illetve a friss katalizátor a hidrogenolízisnek kedvez. A katalizátor öregedésével a hidrogenolízis aránya csökken az izomerizációé pedig nő. 4-5 óra elteltével a katalizátoron már csak hidrogén-deutérium csere figyelhető meg. Ezek a megfigyelések egyértelműen arra utalnak, hogy a fenti három átalakulás eltérő típusú, erősségű illetve sűrűségű aktívhelyeket igényel, valamint az aktívhelyek milyensége és mennyisége lényeges változást mutat az idővel. Az 1,1,2,5-tetrametil-szila-ciklopentánnal kapcsolatos vizsgálatok kimutatták, hogy az említett átalakulásoknak a feltétele a szilíciumon található hidrogén megléte. Ez nyilvánvalóan összhangban van az Si-H kötésnek, a C-H kötéshez képesti nagy reaktivásával (az Si-H kötés pl. nukleofil szubsztitúcióban is részt vehet!). Az izomerizáció során feltételezésünk szerint a szilíciumatom konfigurációja változik meg, ami bekövetkezhet disszociatív és asszociatív adszorpción keresztül is (4. ábra).



4. ábra

A vegyület adszorpciója során hidrogén szabadul fel, ami közvetlen bizonyíték a disszociatív adszorbeált forma jelenlétére. A különböző fémtartalmú illetve diszperzítási katalizátorokon végzett mérések arra engednek következtetni, hogy az izomerizáció nagy valószínűséggel szerkezetérzékeny.

#### 4.2.2. Szila-alkánok hatása a réz és platinafémek katalitikus aktivitására [16, 17](12, 13)

A fenti eredmények arra utalnak, hogy szilíciumtartalmú szénvegyületek átalakulásuk során, a katalizátorfelületen adszorbeálódott terméken keresztül, lényeges befolyást gyakorolnak a katalizátorok sajátságaira. Ez lehetőséget adhat a katalizátorok jellemzésére alkalmas módszerek kidolgozására, illetve szelektív mérgezések végrehajtására.

Vizsgáltuk  $\text{Et}_3\text{SiH}$  átalakulását  $\text{SiO}_2$ -hordozós (Cab-O-Sil) Cu-, Ni-, Rh-, Pd- és Pt-katalizátorokon,  $\text{H}_2$  és He atmoszférában, 200-400 °C hőmérsékleten, impulzus technikával [16]. Ezen körülmények között a  $\text{Et}_3\text{SiH}$  a jó hidrogénező sajátsággal rendelkező fémeken (Ni, Rh, Pt, Pd) etánná, rézen főként etilénné alakul. Ebből arra lehet következtetni, hogy az elsődleges átalakulás etilént eredményező fémkatalizált Si-C kötéshasadás, nem pedig hidrogenolízis. Az első lépésben képződő etilén hidrogéneződik tovább etánná. A platinafémek és a Ni néhány impulzus után teljesen elvesztik a kezdeti aktivitásukat. Ezzel szemben a Cu egy dezaktiválódási periódus után állandó aktivitást mutat. A Cu hidrogén atmoszférában reaktiválható, melynek eredményeként a kezdetivel közel megegyező aktivitás érhető el. A platinafémek dezaktiválódása a nagy Si-C kötés hasítási aktivitásuknak az eredménye. Az átalakított szilán/képződött etán+etilén arány, ami 2,0-2,7 a platinafémek és 1,0-1,6 a Cu esetében, jól alátámasztja azt az irodalomban található feltételezést, hogy a fémfelülethez háromszorosan kötődő szilíciumtartalmú maradékok hidrogenolízissel nem távolíthatók el, ezáltal csökkentik a katalitikus aktivitást.

Vizsgáltuk a  $\text{Et}_3\text{SiH}$ -nal végrehajtott mérgezésnek a propén, a ciklohexén és a benzol hidrogénezésére és a 2-propanol dehidrogénezésére kifejtett hatását. A propén hidrogénezése során a Rh és a Ni a legkevésbé érzékeny a mérgezésre. A hidrogénezési aktivitásuk még akkor is nagyon magas, amikor már teljesen inaktívak a Si-C kötés hasításában. A Pd, Pt és Cu hidrogénező aktivitása erősen csökken a mérgezés hatására, de reaktiválhatók. A Pt esetében az eredetivel azonos hidrogénező aktivitás állítható vissza, miközben az Si-C kötés hasításában teljes dezaktivitást mutat. A ciklohexén és a benzol hidrogénezésében a különböző fémek különböző mértékű dezaktiválódást

mutatnak. Az irodalmi adatokkal összhangban a benzol hidrogénezése érzékenyebb a mérgezésre, mint a ciklohexéné. A Ni és a Pt nem, a Rh részlegesen reaktiválható. A 2-propanol dehidrogénezésében a Ni aktivitása gyorsan csökkent, ezzel szemben a Cu majdnem teljesen érzéketlen a mérgezésre. Az előzőekből megállapítható:

- A vizsgált fémeken a Si-C kötés hasadása illetve C-C kötés hidrogéneződése különböző aktív helyeken játszódik le,
- A C-C kötés hidrogénezésében részt vevő centrumok eltérő sajátosságúak a Rh-Ni és Pt-Pd párok esetében.

Vizsgáltuk a Si-atomon különböző számú hidrogént tartalmazó szilánok ( $\text{Et}_3\text{SiH}$ ,  $\text{Pr}_2\text{SiH}_2$  és  $\text{AmSiH}_3$ ) hatását az 1-pentén hidrogéneződésére és izomerizációjára [17]. Az előző megállapításainkkal összhangban, a mérgező képesség a Si-hoz kapcsolódó hidrogének számával párhuzamosan növekszik. A megvizsgált három fémnek az 1-pentén átalakítása során megfigyelhető mérgeződéssel szembeni érzékenysége a  $\text{Rh} < \text{Cu} < \text{Pt}$  sorrendben változik. A réz a hidrogénezés mellett katalizálja az 1-pentén izomerizációját is. Az izomerizáció kevésbé érzékeny a mérgeződéssel szemben, mint a hidrogénezés, ami valószínűsíti, hogy a két folyamat eltérő típusú aktív helyeken játszódik le. Az IR-spektroszkópiai és az tömegspektroszkópiával követett hőmérséklet-programozott deszorpciós vizsgálatok arra utalnak, hogy a szilánok adszorpciója során Si-H és Si-C kötéshasadás is bekövetkezik. 200 °C-on a Cu-n adszorbeálódik a legnagyobb mennyiségű szilán, de ezen a fémén a legkisebb az Si-C kötéshasadás mértéke, melynek eredményeként rajta legalacsonyabb a felülethez többszörös kötésekkel kapcsolódó szilíciumtartalmú maradékok aránya. A rendelkezésre álló kísérleti adatok alapján, a figyelembe veendő nagy számú faktor - ötvözetképzés, a fémről a hordozóra történő vándorlás, felületátrendeződés, stb. - következtében nehezen értelmezhető a szilánoknak a vizsgált fémek katalitikus sajátosságaira kifejtett hatása.

### 4.3. FULLERÉNEK KÉMIAI REAKCIÓINAK VIZSGÁLATA

#### 4.3.1. Fullerének halogénezése [18, 20, 21, 22]

Az 1990-ben makroszkópikus mennyiségben előállított, a szén allotróp módosulatainak tekinthető fullerének, közülük is a leggyakoribb  $\text{C}_{60}$  és  $\text{C}_{70}$ , az előzetes várakozásokkal ellentétben igen reaktív vegyületeknek bizonyultak. Vizsgáltuk a tiszta  $\text{C}_{60}$  és a  $\text{C}_{60}$  és  $\text{C}_{70}$  85/15 arányú keverékének gázfázisú klórozását. A fullerének klórfelvétele 200 °C-on kezdődik meg, igaz itt még igen lassú. A hőmérséklet emelése egyrészt növeli a klórfelvétel sebességét (250 °C-on hat óra kell az ilyen körülmények között elérhető maximális klórfelvételhez, ami 400 °C-on majdnem pillanatszerű), másrészt csökkenti a felvett klór mennyiségét. A  $\text{C}_{60}\text{Cl}_n$  összegképletben 300 °C-on  $n=24$  (világos sárga), 350 °C-on  $n=18$  (narancsvörös), 400 °C-on  $n=12$  (vöröses-barna). A kapott termékek jellemzése az alábbi okok miatt nehézségekbe ütközik:

- igen nagyszámú, eltérő klóratomtartalmú vegyületek, ill. sztereo- és regioizomerek, képződnek, melyek elválasztása még HPLC-vel is lehetetlen,
- a képződő C-Cl kötések igen nagy labilitása miatt MS-technikák nem használhatók; még az igen kíméletes ionizálási módnak számító FAB technika használatával is csak  $\text{C}_{60}$  és  $\text{C}_{70}$  molekulaionokból áll a tömegspektrum.

A klórozott mintát 400 °C-on He-áramban hevítve a kiindulási fullerént lehet visszanyerni. A DSC mérések során a  $\text{C}_{60}\text{Cl}_n$  260 °C-on kezd el klórt veszíteni, ami 350

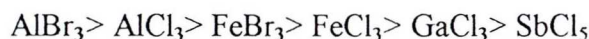
°C körül fejeződik be. Az igen széles endoterm csúcs arra utal, hogy többféle, eltérő kötése erősséggel bíró klóratom kapcsolódik a fullerénvázhhoz.

C<sub>60</sub> folyékony brómban feloldódik, majd az így képződő oldatból néhány óra múlva vörösesbarna C<sub>60</sub>Br<sub>n</sub> kristályok kezdenek kiválni. A brómozottság foka az idő függvénye. A 2-3 óra elteltével kiváló kristályok esetén az n = 2-4; a 6-8 óra múlva kiválóknál n = 2-18 (a legnagyobb mennyiségben a C<sub>60</sub>Br<sub>12</sub> képződik). A fullerénvázhhoz kapcsolódó bróm inert atmoszférában már 150 °C környékén lehasad, és az eredeti fullerén visszanyerhető.

A halogénezett fullerénszermazékok fokozott reakcióképességű halogénszermazékként viselkednek, ami nem meglepő, hiszen többszörösen allil- és benzil-helyzetű vegyületeknek tekinthetők. Nukleofil szubsztitúciós reakciókban sikerült előállítani belőlük a C<sub>60</sub>(OH)<sub>n</sub> és C<sub>60</sub>(OMe)<sub>n</sub> származékokat. Lewis-savak jelenlétében aromás vegyületekkel (benzollal és toluollal) sikerült végrehajtanunk a Friedel-Crafts típusú reakciókat is. Az így nyert fenilezett ill. toluilezett származékokat sikerült FAB MS, IR és NMR technikákkal jellemeznünk.

#### 4.3.2. Aromás vegyületek fullerénezése [19, 20, 21, 22]

Lewis-savak jelenlétében aromás vegyületek (benzol és toluol) és C<sub>60</sub> között lejátszódó átalakulás eredményeként C<sub>60</sub>(H-Ar)<sub>n</sub> arilezett fullerénszermazékok képződnek, n = 2-18. Ez a reakció az aromás vegyületek Friedel-Crafts fullerénezésének tekinthető. A kipróbált Lewis-savakat aktivitásuk alapján a következő sorrendbe lehet állítani:



A folyamatban inaktívnak bizonyultak a következő, a szokásos Friedel-Crafts reakciókban különben aktív Lewis-savak: TiCl<sub>4</sub>, SnCl<sub>4</sub>, GeCl<sub>4</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>.

Az átalakulás mechanizmusa még nem tisztázott. Elképzelhető, hogy a fullerén protonálásával indul a folyamat, habár erős Brønsted-savakkal, mint pl. koncentrált kénsavval, trifluoro-metánszulfonsavval, HBr-BBr<sub>3</sub> keverékekkel (az utóbbi kettő már szupersavnak minősül) a reakciót nem sikerült kiváltani. Abból a tényből, hogy az aktív Lewis-savak egy részében könnyen redukálható fématomok találhatók (Fe, Sb), esetleg gyökös folyamatok részvételére is lehet következtetni.

#### **Az előző átalakulások mellett vizsgáltuk [16, 17]:**

##### 1. C<sub>60</sub> reakcióját nitrogén-dioxiddal [16, 17]

Gáz halmazállapotban 20 °C-on reakció nem figyelhető meg, 150 °C-on a fullerén teljes egészében szén-dioxiddá oxidálódik. Kloroformos közegben szobahőmérsékleten képződik a nagyon instabil C<sub>60</sub>(NO<sub>2</sub>)<sub>n</sub> nitrált termék, melyet IR-spektroszkópiával sikerült azonosítani.

##### 2. C<sub>60</sub> reakcióját hidrogén-kloriddal és hidrogén-bromiddal [16, 17]

A reakcióiban legtöbb esetben olefinként viselkedő C<sub>60</sub>-on elektrofil addíciós átalakulást nem sikerült megfigyelnünk, sem gáz-, sem folyadék fázisban, katalizátorok (BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>) jelenlétében ill. anélkül, 0-300 °C hőmérséklettartományban. Ez jól alátámasztja azt, a ma már általánosan elfogadott tény, hogy a C<sub>60</sub> reakciói során általában elektronhiányos olefinként viselkedik.

#### 4.3.3. Tiszta C<sub>60</sub> elválasztása fullerén-extraktumból AlCl<sub>3</sub> felhasználásával [23]

A fullerének grafitból történő előállítására alkalmas módszerek különböző szénatomszámú fullerének keverékét eredményezik. Ez a keverék, az alkalmazott módszertől függően, kb. 80-85 % C<sub>60</sub>, 15-20% C<sub>70</sub> és kevesebb mint 1% magasabb



szénatomszámú ( $C_{72}$ ,  $C_{78}$ ,  $C_{84}$ , stb) fullerént tartalmaz. A keverék elválasztása analitikai méretekben a kereskedelemben beszerezhető, külön erre a célra kifejlesztett speciális oszlopokon HPLC-vel könnyen megoldható, nagyobb mennyiségek elválasztása azonban már nehézségeket jelent. A legnagyobb problémát a rossz oldhatóság okozza (kb. 2 g  $C_{60}$  oldódik 1 l benzolban és 4 g 11  $CS_2$ -ban). 2g fullerénkeveréknek neutrális alumínium-oxidon végrehajtott oszlopkromatográfiás elválasztása, 2-3 kg adszorbenst és 15-20 l oldószert (n-hexán/toluol = 90/10) igényel.

Az aromás vegyületek fullerénezése során tett megfigyeléseinkre alapozva kidolgoztunk egy igen egyszerű, kényelmes és elvileg bármilyen méretekre nagyítható módszert a  $C_{60}$  elválasztására [23]. A módszer a fullerének és az  $AlCl_3$  között lejátszódó komplexképződés eltérő sebességén alapul, ami a nagyobb szénatomszámú fullerének esetében sokkal gyorsabb, mint a  $C_{60}$  esetén. Az  $SbF_5$  kivételével a komplexképződés lejátszódik más Lewis-savakkal (pl.  $TiCl_4$ ,  $SnCl_4$  és  $FeCl_3$ ) is, azonban ezeknél a képződési sebességeknek az  $AlCl_3$  esetében megfigyelhető nagymértékű különbsége nem jelentkezik. A módszerrel, egyszerű kevertetési, mosási és bepárlási lépéseken keresztül, 10 g fullerénkeverékből, 2 l  $CS_2$  és 140 g  $AlCl_3$  felhasználásával, 6,2 g 99.8%-os tisztaságú  $C_{60}$  nyerhető ki. Az elválasztás gyorsítható kis mennyiségű víz hozzáadásával (kb. 4ml). Ez arra utal, hogy a komplexképződésben nem, vagy nem csak az  $AlCl_3$ , hanem a belőle képződő konjugált sav vesz részt.

## 5. AZ EREDMÉNYEK GYAKORLATI ALKALMAZÁSA

A jelen tézisszerű disszertációban tárgyalt munkák elsősorban alap kutatás jellegűek. Az iparban történő közvetlen felhasználásuk, eltekintve az alább felsorolandó néhány példától, nem valószínű, azonban azáltal, hogy hozzájárulnak ipari technológiák alapjául is szolgáló folyamatok mélyebb megértéséhez, lehetőséget adhatnak azok továbbfejlesztésére.

### Közvetlenül felhasználható eredmények:

1. A diolok elektrofil katalitikus átalakulásainak vizsgálata során nyert eredményeink alapjául szolgálhatnak zeolitok ill. Nafion-H felhasználásával

- a. oxovegyületeknek 1,2-diolokból,
- b. diéneknek 1,3-diolokból,
- c. oxacikloalkánoknak 1,4- és 1,5-diolokból

ipari méretekben történő előállítására alkalmas módszerek kidolgozására.

2. A 2-metil-propén Nafion-H-n lejátszódó oligomerizációjával kapcsolatos eredményeink ipari méretekben megvalósítható módszer kidolgozását teszik lehetővé.

3. Az  $C_{60}$ -nak fullerénkeverékekből történő kinyerésére szolgáló módszerünk nagy anyagmennyiségek esetén jelenleg az egyik legjobbnak tekinthető. A módszernek ipari méretekben történő alkalmazása is elképzelhető.

## 6. A TÉZISEKBEN TÁRGYALT KÖZLEMÉNYEK ÉS ELŐADÁSOK

### 6.1. KÖZLEMÉNYEK JEGYZÉKE

[1] Á. Molnár, I. Bucsi, M. Bartók:

Dehydration of Diols on Zeolites of Types X and Y

International Symposium on Zeolite Catalysis, Siófok (Hungary) 1985.

Proceedings, pp. 571-579.

- [2] **I. Bucsi**, Á. Molnár, M. Bartók:  
Selective Formation of Conjugated Dienes from 1,3-diols on Zeolites  
Heterogeneous Catalysis. 6th International Symposium, Sofia, 1987.  
Proceedings Part 2. pp. 158-163.
- [3] Á. Molnár, **I. Bucsi**, M. Bartók:  
Pinacol Rearrangement on Zeolites  
Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 41, pp. 203-210.
- [4] **I. Bucsi**, Á. Molnár, M. Bartók and G. A. Olah:  
Transformation of 1,2-Diols over Perfluorinated Resinsulfonic Acids (Nafion-H)  
Tetrahedron, 50, 8195-8202 (1994)
- [5] **I. Bucsi**, Á. Molnár, M. Bartók and G. A. Olah:  
Transformation of 1,3-, 1,4- and 1,5-Diols over Perfluorinated Resinsulfonic  
Acids (Nafion-H)  
Tetrahedron, 51, 3319-3326 (1995)
- [6] B. Török, **I. Bucsi**, T. Beregszászi, I. Kapocsi, Á. Molnár:  
Transformation of Diols in the Presence of Heteropoly Acids under  
Homogeneous and Heterogeneous Conditions  
J. Mol. Catal. A: Cemical, 107(1-3) 305-311(1996)
- [7] B. Török, **I. Bucsi**, T. Beregszászi, Á. Molnár:  
Rearrangement of Oxygen-Containing Compounds Induced by Heteropoly Acids  
16th Conference on Catalysis of Organic Reactions  
Atlanta, april 14-18, 1996, Preprints (NL)
- [8] Á. Molnár, **I. Bucsi**, M. Bartók:  
Studies on the Chemistry of Diols and Cyclic Ethers-53: Dehydration of 1,1-  
Bishydroxymethylcycloalkanes: a Quest for a 1,3-Hydride shift  
Tetrahedron, 48, 4929-4936 (1992)
- [9] Á. Molnár, **I. Bucsi**, M. Bartók:  
Selective Ring-opening of Isomeric 2-Methyl-3-phenyloxiranes on Oxide  
Catalysts.  
Studies in Surface Science and Catalysis, Vol. 59, pp. 549-556.
- [10] Á. Molnár, **I. Bucsi**, M. Bartók, G. Resofszki, Gy. Gáti:  
Characterisation of Acid-base Properties of Oxides via the Selective Ring-  
opening of 2-Methyloxirane  
J. Cat., 129, 303-306 (1991)
- [11] **I. Bucsi**, G. A. Olah:  
Oligomerisation of 2-Methylpropene and Transformation of 2, 4, 4-Trimethyl-2-  
Pentene over Supported and Unsupported Perfluorinated Resinsulfonic Acid  
Catalysts  
J. Catal., 137, 12-21 (1992)



- [12] **I. Bucsí**, G. A. Olah:  
Selective Monochlorination of Methane over Solid Acid and Zeolite Catalysts  
*Catalysis Letters*, **16**, 27 (1992)
- [13] P. Batamack, **I. Bucsí**, Á. Molnár and G. A. Olah:  
Electrophilic Chlorination of Methane over Superacidic Sulfonated Zirconia  
*Catalysis Letters*, **25**, 11-19(1994)
- [14] G. A. Olah, Wang Qui, Xiang-ya Li, **I. Bucsí**:  
Aromatic Nitration with Potassium Nitrate or Nitric Acid and Boron Trifluoride Monohydrate.  
*Synthesis*, **1992**, 1085
- [15] M. Bartók, Á. Molnár, **I. Bucsí**:  
Mechanism of Configurational Isomerization of 1,2-Dimethyl-silacyclopentanes  
8th International Congress on Catalysis, Berlin(West) 1984,  
Proceedings, Vol. 5, pp. 441-457.
- [16] Á. Molnár, **I. Bucsí**, M. Bartók, F. Notheisz, G. V. Smith:  
Reactions of Organosilicon Compounds on Metals. III. Selective Poisoning by Et<sub>3</sub>SiH of Catalytic Hydrogenation and Dehydrogenation  
*J. Catal.*, **98**, 386-91 (1986).
- [17] Á. Molnár, J. T. Kiss, **I. Bucsí**, T. Katona:  
Reactions of Organosilicon Compounds on Metals Part IV.  
Effects of Alkylhydrosilanes on Activity of Copper and Noble Metals  
in Transformations of 1-Pentene  
*J. Mol. Catal.*, **61**, 307-317 (1990)
- [18] G. A. Olah, **I. Bucsí**, C. Lambert, R. Aniszföld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma and G. K. S. Prakash:  
Chlorination and Bromination of Fullerenes. Nucleophilic Methoxylation of Polychlorofullerenes and Their Aluminum Trichloride Catalyzed Friedel-Crafts Reaction with Aromatics to Polyarylfullerenes  
*J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9385 (1991)
- [19] G. A. Olah, **I. Bucsí**, C. Lambert, R. Aniszföld, N. J. Trivedi, D. K. Sensharma and G. K. S. Prakash:  
Polyarenefullerenes, C<sub>60</sub>(H-Ar)<sub>n</sub>, Obtained by Acid-Catalysed Fullerenation of Aromatics  
*J. Am. Chem. Soc.*, **113**, 9387 (1991)
- [20] G. A. Olah, **I. Bucsí**, R. Aniszföld, G. K. S. Prakash:  
Chemical Reactivity and Functionalisation of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes  
*Carbon*, **30**, 1203-1211 (1992)
- [21] G. K. Surya Prakash, **I. Bucsí**, R. Aniszföld, G. A. Olah:  
Improved Preparation, Chemical Reactivity, and Functionalization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes,

Buckminsterfullerenes, Eds.: W. E. Billups and M. A. Ciufolini, VCH Publishers, Inc. New York, 1993. pp.301-316.

- [22] G. A. Olah, **I. Bucsí**, R. Aniszfeld, G. K. Surya Prakash:  
Chemical Reactivity and Functionalization of C<sub>60</sub> and C<sub>70</sub> Fullerenes  
The Fullerenes, Eds.: H. W. Kroto, J. E. Ficsher, D. E. Cox, Pergamon Press, New York, 1993, pp. 65-73.
- [23] **I. Bucsí**, R. Aniszfeld, T. Shamma, G. K. Surya Prakash, and G. A. Olah:  
Convenient Separation of High-purity C<sub>60</sub> from Crude Fullerene Extract by Selective Complexation with AlCl<sub>3</sub>  
Proc. Natl. Acad. Sci. USA, **91**, 9019-9021(1994)

## 6.2. ELŐADÁSOK JEGYZÉKE

- (1) Á. Molnár, **I. Bucsí**, M. Bartók:  
Dehydration of 1,3-Diols on Zeolites  
International workshop on catalysis on zeolites of the participants of multilateral cooperation of the Academies of Science of Socialist countries,
- (2) **I. Bucsí**:  
Transformation of Diols on Zeolites (In Hungarian)  
Symposium organized by the Hungarian Chemical Society, Szeged, 1983 (3) I.
- (3) **Bucsí Imre**, Molnár Árpád, Bartók Mihály:  
Oxovegyületek, diének és gyűrűséterek szelektív előállítása diolokból X és Y zeolitokon  
MKE Vegyészkonferencia. Debrecen, 1987. jul. 8-11.  
Előadásvázlatok, 120.p.
- (4) **Bucsí Imre**:  
Diolok átalakulása Nafion-H szupersavas mügyantán  
Katalízis munkabizottsági ülés  
Szeged, 1993.
- (5) Török Béla, **Bucsí Imre**, Beregszászi Tímea, Kapocsi Irén, Molnár Árpád:  
Transformation of Diols in the Presence of Heteropoly Acids under Homogeneous and Heterogeneous Conditions.  
Eighth SHHC 1995 Hungary - Eighth International Symposium on Relations between Homogeneous and Heterogeneous Catalysis.  
Balatonfüred, Hungary, Sept. 10-14, 1995.  
Book of Abstracts - Final Program, P18
- (6) **I. Bucsí**, G. A. Olah:  
Monochlorination of methane over zeolites.  
International Symposium ZEOLITE CHEMISTRY AND CATALYSIS,  
Prague, Sept. 8-13, 1991. Recent Research Reports, 54.p.

- (7) **I. Bucsí**, G. K. S. Prakash, Q. Wang, G. A. Olah:  
Electrophilic monochlorination of methane over zeolites  
The California Catalysis Society,  
Fall Meeting. Santa Barbara, CA, Nov. 7-8, 1991.  
Program and Abstracts, 2.p.
- (8) Q. Wang, N. Trevedi, D. Holle, M. Alemayehu, X. Y. Li, **I. Bucsí**, G. K. S. Prakash, G. A. Olah:  
Boron trifluoride monohydrate, a highly acidic, nonoxidative and inexpensive acid, catalyzed organic reactions.  
The California Catalysis Society,  
Fall Meeting. Santa Barbara, CA, Nov. 7-8, 1991.  
Program and Abstracts, 7.p.
- (9) Á. Molnár, **I. Bucsí**, G. Sirokmán, M. Bartók:  
Hydrogenolysis of 1-methylsilacycloalkanes  
7th International Symposium on Organosilicon Chemistry, Kyoto, Japan, 1984, Abstracts p. 15.
- (10) Á. Molnár, **I. Bucsí**, M. Bartók:  
Transformation of silanes on Cu catalysts.  
2nd Czechoslovak Conference on Preparation and Properties of Heterogeneous Catalysis, Bechene near Tabor, 1985. Summaries, pp. 119-120.
- (11) Á. Molnár, J. T. Kiss, **I. Bucsí**, M. Bartók:  
Chemisorption of alkylhydrosilanes on copper.  
VIIIth FECHM Conference on Organometallic Chemistry. Veszprém-Balatonfüred (Hungary) 27 August-1 September, 1989. Abstracts, 156. p.P-133.
- (12) Á. Molnár, J. T. Kiss, **I. Bucsí**, M. Bartók:  
Effects of alkylhydrosilanes on activity of copper and noble metals in transformation of 1-pentene.  
Fifth Belgian-Hungarian Colloquium on Catalysis. Visegrád, 8-12. Oct., 1989. Programme and Abstracts, 27. p.
- (13) **Bucsí Imre**, Felföldi Károly, Molnár Árpád, Bartók Mihály, Gáll Gaszton:  
Dién típusú szexuálattraktánsok szintézise.  
MKE Vegyészkonferencia. Debrecen, 1987. jul. 8-11.  
Előadásvázlatok, 217.p.